

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-304932**

(43)Date of publication of application : **28.11.1997**

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

C08L 25/16

C08L 61/04

G03F 7/004

G03F 7/004

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : **08-121625**

(71)Applicant : **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**

(22)Date of filing : **16.05.1996**

(72)Inventor : **TANABE TAKAYOSHI**

SAKURAI AKIHIKO

CHIBA TAKASHI

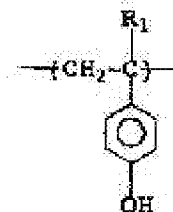
TSUJI AKIRA

(54) RADIOACTIVE RAY-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

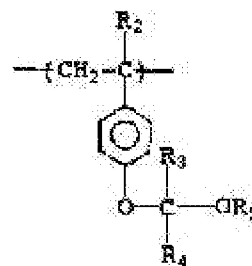
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a radioactive ray-sensitive resin composition in which the occurrence of standing wave and halation can be largely restrained and which is excellent in resolution, sensitivity and pattern form by containing a specified copolymer, alkali soluble phenol resin, a radioactive ray-sensitive acid generating agent and an acid diffusion control agent.

SOLUTION: A radioactive ray-sensitive resin composition contains a copolymer containing a repeat unit expressed by the formula I and a repeat unit expressed by the formula II, alkali soluble phenol resin, a radioactive ray-sensitive acid generating agent and an acid diffusion control agent. In the formula I, R, represents a hydrogen atom or a methyl group. In the formula II, R2 represents a hydrogen atom or a methyl group, R3 indicates a hydrogen atom, a chain alkyl group with a carbon number of 1-10, or a cyclic alkyl group with a carbon number of 3-10, and R4 and R5 independently represent a chain alkyl group with a carbon number of 1-10, or an alkyl halide group with a carbon number 1-10 or two of R3, R4 and R5 are bonded together to form a ring with 5-7 members.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3650980

[Date of registration]

04.03.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-304932

(43) 公開日 平成9年(1997)11月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1		G 0 3 F 7/039	5 0 1
C 0 8 L 25/16	L E A		C 0 8 L 25/16	L E A
	61/04	L M Y		61/04
G 0 3 F 7/004	5 0 1		G 0 3 F 7/004	5 0 1
	5 0 3			5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-121625

(22) 出願日 平成8年(1996)5月16日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 田辺 隆喜

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 桜井 明彦

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 千葉 隆

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

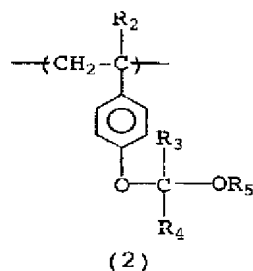
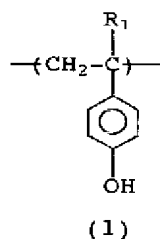
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 定在波およびハレーションの発生が大きく抑えられ、解像度、感度およびパターン形状等に優れており、高精度の微細パターンを安定して形成することができ、しかも、紫外線、遠紫外線、X線あるいは荷電子線の如き各種放射線に有効に感応して、化学増幅型ポジ型レジストとして極めて有用な感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 下記式(1)、(2)



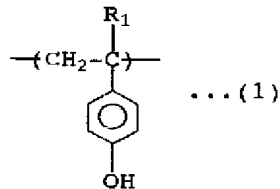
(R₁ は水素原子またはメチル基を示す、) (R₂ は水素原子またはメチル基、R₃ は水素原子、炭素数1～10の鎖状アルキル基等、R₄ とR₅ は互いに独立に炭素

数1～10の鎖状アルキル基等、を示すかあるいはR₃、R₄ およびR₅ のいずれか2つが互いに結合して5～7員環を形成していてもよい。) で示される繰返し単位からなる共重合体(A)、アルカリ可溶性フェノール樹脂(B)、感放射線性酸発生剤および酸拡散制御剤からなる感放射線性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

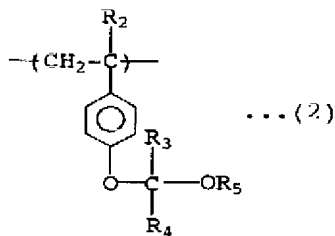
【請求項1】 (A) 下記式(1)で表わされる繰返し単位と下記式(2)で表わされる繰返し単位を含む共重合体、

【化1】



ここで、R₁は水素原子またはメチル基を示す、

【化2】



ここで、R₂は水素原子またはメチル基を示し、R₃は水素原子、炭素数1～10の鎖状アルキル基、炭素数3～10の環状アルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～11のアラルキル基を示し、R₄とR₅は互いに独立に炭素数1～10の鎖状アルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数3～10の環状アルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～11のアラルキル基を示すかあるいはR₃、R₄およびR₅のいずれか2つが互いに結合して5～7員環を形成していてもよい、(B) アルカリ可溶性フェノール樹脂、(C) 感放射線性酸発生剤 および(D) 酸拡散制御剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、紫外線、遠紫外線、X線あるいは荷電粒子線の如き各種放射線を使用する微細加工に好適なレジストとして有用な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来技術】 集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、リソグラフィにおけるデザインルールの微細化が急速に進行しており、近年では、線幅0.5μm以下の高精度の微細加工を安定して行なうことができるリソグラフィプロセスの開発が強く推し進められている。しかしながら、従来の可視光線(波長700～400nm)や近紫外線(波長400～300nm)を用いる方法では、このような微細パターンを高精度に形成するこ

とが困難であり、そのため、より幅広い焦点深度を達成でき、デザインルールの微細化に有効な短波長(波長300nm以下)の放射線を用いるリソグラフィプロセスが提案されている。

【0003】 このような短波長の放射線を用いるリソグラフィプロセスとしては、例えばKrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)等の遠紫外線やシンクロtron放射線等のX線あるいは電子線等の荷電粒子線を使用する方法が提案されている。そして、これらの短波長の放射線に対応する高解像度レジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン(IBM)社により「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良が精力的に進められている。

【0004】 このような化学増幅型レジストは、それに含有させる感放射線性酸発生剤への放射線の照射(以下、「露光」という)により酸を発生させ、この酸の触媒作用により、レジスト膜中で化学反応(例えば極性の変化、化学結合の分解、架橋反応等)を生起させ、現像液に対する溶解性が露光部において変化する現象を利用して、パターンを形成するものである。

【0005】 そして、従来の化学増幅型レジストのうち比較的良好なレジスト性能を示すものに、樹脂成分として、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をケタール基で保護した樹脂(特開平7-140666号公報参照)、アセタール基で保護した樹脂(特開平2-161436号公報および特開平5-249682号公報参照)を使用したレジストが知られている。

【0006】 しかしながら、これらの化学増幅型レジストにはそれぞれ固有の問題があり、実用化に際して種々の困難を伴うことが指摘されている。

【0007】 その大きな問題として露光による定在波やハレーション(ノッチング)の発生があり、それによりレジストパターンの線幅が変化したり、あるいは段差のある基板上でのパターンのえぐれが生じることが挙げられる。そして、定在波やハレーションの発生を抑える手法として色素を添加する方法が知られているが、この場合パターンの側壁の垂直性や矩形性(パターンプロファイル)、感度、解像度等が損なわれるため、総合特性の観点からさらなる改善が求められている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、紫外線、遠紫外線、X線あるいは荷電粒子線の如き各種放射線に有効に感応し、定在波およびハレーションの発生が大きく抑えられ、また解像度、感度、パターン形状等にも優れた、化学増幅型ポジ型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

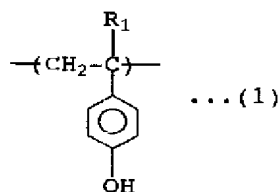
【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明によると、前記目的は、(A) 下記式(1)で表わされる繰返し単位と下

記式(2)で表わされる繰返し単位を含む共重合体(以下、「共重合体(A)」という)、

【0010】

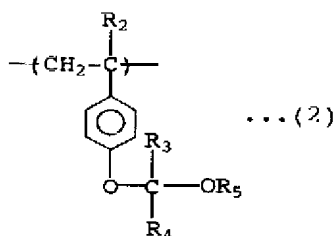
【化3】



【0011】ここで、R₁は水素原子またはメチル基を示す、

【0012】

【化4】



【0013】ここで、R₂は水素原子またはメチル基を示し、R₃は水素原子、炭素数1～10の鎖状アルキル基、炭素数3～10の環状アルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～11のアラルキル基を示し、R₄とR₅は互いに独立に炭素数1～10の鎖状アルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数3～10の環状アルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～11のアラルキル基を示すかあるいはR₃、R₄およびR₅のいずれか2つが互いに結合して5～7員環を形成していてもよい、(B)アルカリ可溶性フェノール樹脂(以下、「樹脂(B)」という)、(C)感放射線性酸発生剤 および(D)酸拡散制御剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

【0014】以下、本発明を詳細に説明するが、これにより本発明の目的、構成および効果が明確となるであろう。

【0015】共重合体(A)本発明において使用される共重合体(A)は、前記式(1)で表わされる繰返し単位(以下、「繰返し単位(1)」という)と、前記式(2)で表わされる繰返し単位(以下、「繰返し単位(2)」という)を含む共重合体である。式(1)において、R₁は水素原子またはメチル基である。式(2)において、R₂は水素原子またはメチル基である。また、R₃は水素原子、炭素数1～10(C₁～C₁₀)の鎖状アルキル基、炭素数3～10(C₃～C₁₀)の環状アルキル基、炭素数6～10(C₆～C₁₀)のアリール基または炭素数7～11(C₇～C₁₁)のアラルキル基である。

【0016】C₁～C₁₀の鎖状アルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基等を挙げることができる。

【0017】C₃～C₁₀の環状アルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基等を挙げることができる。

【0018】C₆～C₁₀のアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、1-ナフチル基等を挙げることができる。

【0019】また、C₇～C₁₁のアラルキル基としては、例えばベンジル、α-メチルベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

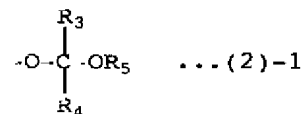
【0020】さらに、式(2)中において、R₄とR₅は互いに独立にC₁～C₁₀鎖状アルキル基、C₁～C₁₀ハロゲン化アルキル基、C₃～C₁₀環状アルキル基、C₆～C₁₀アリール基またはC₇～C₁₁アラルキル基である。これらのうち、ハロゲン化アルキル基以外の基の具体例としては、前記したものと同じものを挙げることができる。しかして、ハロゲン化アルキル基としては、例えばトリフルオロエチル基、ヘキサフルオロプロピル基、ヘプタデカフルオロデシル基等を挙げることができる。

【0021】また、R₃、R₄およびR₅は互いに結合して5～7員環を形成することができる。R₃とR₄が結合した場合の5～7員環としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基およびシクロヘプチル基を挙げることができる。また、R₃とR₅またはR₄とR₅が結合した場合の5～7員環としては、例えばテトラヒドロフラン基およびテトラヒドロピラニル基を挙げることができる。

【0022】しかして、上記式(2)における下記式(2)-1

【0023】

【化5】



【0024】ここでR₃、R₄およびR₅の定義は上記式(2)に同じである、で表わされる基は、アセタール基またはケタール基として呼称される基である。ここで、まず、アセタール基としては、例えば1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-n-プロポキシエトキシ基、1-i-プロポキシエトキシ基、1-n-

プトキシエトキシ基、1-*i*-プトキシエトキシ基、1-*sec*-プトキシエトキシ基、1-*tert*-プトキシエトキシ基、1-シクロペンチルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-ノルボルニルオキシエトキシ基、1-ボルニルオキシエトキシ基、1-フェニルオキシエトキシ基、1-(1-ナフチルオキシ)エトキシ基、1-ベンジルオキシエトキシ基、1-フェネチルオキシエトキシ基、(シクロヘキシル)(メトキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(エトキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(*n*-プロポキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(*i*-プロポキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(シクロヘキシルオキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(フェノキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(ベンジルオキシ)メトキシ基、(フェニル)(メトキシ)メトキシ基、(フェニル)(エトキシ)メトキシ基、(フェニル)(*n*-プロポキシ)メトキシ基、(フェニル)(*i*-プロポキシ)メトキシ基、(フェニル)(シクロヘキシルオキシ)メトキシ基、(フェニル)(フェノキシ)メトキシ基、(フェニル)(ベンジルオキシ)メトキシ基、(ベンジル)(メトキシ)メトキシ基、(ベンジル)(エトキシ)メトキシ基、(ベンジル)(*n*-プロポキシ)メトキシ基、(ベンジル)(*i*-プロポキシ)メトキシ基、(ベンジル)(シクロヘキシルオキシ)メトキシ基、(ベンジル)(フェノキシ)メトキシ基、(ベンジル)(ベンジルオキシ)メトキシ基、2-テトラヒドロフランニルオキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基等を挙げることができる。

【0025】次に、ケタール基としては、例えば1-メチル-1-メトキシエトキシ基、1-メチル-1-エトキシエトキシ基、1-メチル-1-*n*-プロポキシエトキシ基、1-メチル-1-*i*-プロポキシエトキシ基、1-メチル-1-*n*-プトキシエトキシ基、1-メチル-1-*i*-プトキシエトキシ基、1-メチル-1-*sec*-プトキシエトキシ基、1-メチル-1-*tert*-プトキシエトキシ基、1-メチル-1-シクロペンチルオキシエトキシ基、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-メチル-1-ノルボルニルオキシエトキシ基、1-メチル-1-ボルニルオキシエトキシ基、1-メチル-1-フェニルオキシエトキシ基、1-メチル-1-(1-ナフチルオキシ)エトキシ基、1-メチル-1-ベンジルオキシエトキシ基、1-メチル-1-フェネチルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-メトキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-エトキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-*n*-プロポキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-*i*-プロポキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-フェノキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-ベンジルオキシエトキシ基、1-フェニル-1-メトキシエトキシ

シ基、1-フェニル-1-エトキシエトキシ基、1-フェニル-1-*n*-プロポキシエトキシ基、1-フェニル-1-*i*-プロポキシエトキシ基、1-フェニル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-フェニル-1-フェニルオキシエトキシ基、1-フェニル-1-ベンジルオキシエトキシ基、1-ベンジル-1-メトキシエトキシ基、1-ベンジル-1-エトキシエトキシ基、1-ベンジル-1-*n*-プロポキシエトキシ基、1-ベンジル-1-*i*-プロポキシエトキシ基、1-ベンジル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-ベンジル-1-フェニルオキシエトキシ基、1-ベンジル-1-ベンジルオキシエトキシ基、2-(2-メチル-テトラヒドロフランニル)オキシ基、2-(2-メチル-テトラヒドロピラニル)オキシ基、1-メトキシ-シクロペンチルオキシ基、1-メトキシ-シクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

【0026】共重合体(A)において、繰返し単位

(1)および(2)は、単独でまたは2種以上が存在することができる。共重合体(A)における繰返し単位

(2)の含有量は、繰返し単位(1)および(2)の合計を基準にして、通常10~60モル%、好ましくは20~50モル%、さらに好ましくは25~45モル%である。10モル%未満ではレジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方60モル%を超えると、感度が低下する傾向がある。

【0027】上記共重合体(A)は、例えば次の方法により製造することができる。

(イ)フェノール性水酸基を有するビニル芳香族系

(共)重合体(以下、「フェノール性水酸基含有重合体」という)、例えばポリ(*p*-ヒドロキシスチレン)、ポリ(*p*-イソプロペニルフェニル)等を準備し、その水酸基の1部を、例えばエチルビニルエーテル、2,3-ジヒドロピラン、4-メトキシ-5,6-ジヒドロ-2H-ピランあるいは2-メトキシプロピレン如き化合物と反応させてエーテル化し、前記式(1)の繰返し単位と前記式(2)の繰返し単位とからなる重合体を製造する方法。

(ロ)フェノール性水酸基含有重合体のナトリウムフェノキシド誘導体と、式C1-CH(R₃)(R₄)OR₅(ただし、R₃、R₄、R₅はそれぞれ式(2)におけるR₃、R₄、R₅と同じである)で表わされる化合物とを、脱塩化ナトリウム反応させてエーテル化する方法。

(ハ)前記式(1)の繰返し単位、(2)の繰返し単位に対応するビニル芳香族化合物を直接共重合する方法。

【0028】なお、共重合体(A)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」という)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という)は、通常1,000~100,000であり、好ましくは3,000~40,000であり、さらに好ましくは3,000~30,000である。Mw1,0

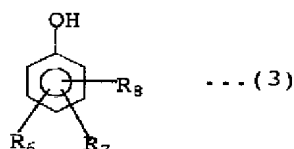
00未満であるとレジストとした場合に感度および耐熱性が劣り易く、また100,000を超えると現像液に対する溶解性が劣り易くなる。

【0029】樹脂(B)

本発明において使用される樹脂(B)としては、(1) m-クレゾール20～80モル%、p-クレゾール0～50モル%、下記式(3)

【0030】

【化6】



【0031】ここで、R₆、R₇およびR₈は、同一でも異なってもよく、水素原子、水酸基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基または炭素数2～5のアルコキシカルボニル基である、で表わされる化合物から選ばれるm-クレゾールおよびp-クレゾール以外の少なくとも1種の化合物(以下、単に「化合物(I)」という)20～80モル%からなるフェノール類と、アルデヒド類とを縮合させて得られるアルカリ可溶性フェノール樹脂が好ましく用いられる。

【0032】上記式(3)において、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基および炭素数2～5のアルコキシカルボニル基に含まれる炭素数1～4のアルキル基は、連鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基である。

【0033】化合物(I)としては、例えば3,5-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、4-tert-ブチルカテコール、4-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、2-メトキシフェノール、2-メトキシカテコール、2-メトキシレゾルシノール、3-メトキシレゾルシノール、2,3-ジメトキシフェノール、2,5-ジメトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール、没食子酸メチル、没食子酸エチル、3-メトキシ-4,5-ジヒドロキシ安息香酸メチル、3-メトキシ-4,5-ジヒドロキシ安息香酸エチル、4-メトキシ-3,5-ジヒドロキシ安息香酸メチル、4-メトキシ-3,5-ジヒドロキシ安息香酸エチル、3,4-ジメトキシ-5-ヒドロキシ安息香酸メチル、3,4-ジメトキシ-5-ヒ

ドロキシ安息香酸エチル、3,5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸メチル、3,5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸エチル、3-エチルフェノール、2-エチルフェノール、4-エチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,5-ジエチルフェノール、2,5-ジエチルフェノール、2,3-ジエチルフェノール、3,4-ジエチルフェノール、2-イソプロピルフェノール、3-イソプロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、2-プロピルフェノール、3-プロピルフェノール、4-プロピルフェノール、2-メトキシ-5-メチルフェノール、2-tert-ブチル-5-メチルフェノール、チモール、イソチモール等を挙げることができる。

【0034】これらのうち、2,5-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノールおよび3,4,5-トリメチルフェノールが好ましく用いられる。これらの化合物は、単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0035】本発明において、樹脂(B)の合成に用いられるフェノール類は、m-クレゾール20～80モル%、好ましくは30～70モル%、p-クレゾール0～50モル%、好ましくは0～40モル%、化合物(I)20～80モル%、好ましくは30～70モル%からなる。

【0036】また、樹脂(B)の合成に用いられるアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール、アセトアルデヒド等を挙げることができ、これらのうち特にホルムアルデヒドが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独または2種以上混合して使用することもできる。前記アルデヒド類の使用量は、フェノール類の総量1モルに対し、0.7～3モルが好ましく、より好ましくは0.8～1.5モルである。

【0037】前記縮合に用いる触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸等の酸性触媒；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基性触媒を挙げることができる。触媒の使用量は、通常、フェノール類1モルに対し、 1×10^{-5} ～ 5×10^{-1} モルである。

【0038】縮合においては、通常、反応媒質として水が用いられるが、重縮合に用いられるフェノール類がアルデヒド類の水溶液に溶解せず、反応初期から不均一系になる場合には、反応媒質として親水性溶媒を使用することもできる。これらの親水性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；またはテトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類が挙げられる。これらの反応媒質の使用量は、通常、反応原料100重量部当り、20～1,000重量部である。縮合の反応温度は、原料の反応性に応じて適宜調整することができるが、通常10～

200℃である。

【0039】また、縮合の方法としては、フェノール類、アルデヒド類、触媒等を一括して仕込む方法、触媒等を一括して仕込む方法、触媒の存在下にフェノール類、アルデヒド類等を反応の進行とともに加えていく方法等を挙げることができる。縮合反応終了後、系内に存在する未反応原料、触媒および反応媒質を除去するために、一般的に、反応温度を130℃～230℃に上昇させ、減圧下、例えば20～50mmHg程度で揮発分を除去し、樹脂(B)を回収する。また、縮合反応終了後、前記親水性溶媒に反応混合物を溶解し、水、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の沈澱剤を添加することによって、樹脂を析出させ、析出物を分離して回収することもできる。

【0040】本発明に用いられる樹脂(B)のMwは、好ましくは2,000～20,000である。Mwが2,000未満では感放射線性樹脂組成物の耐熱性が悪化し易く、20,000を超えると感度が低下し易くなる。

【0041】本発明において、共重合体(A)と樹脂(B)の使用割合は、共重合体(A)と樹脂(B)の重量比が、50/50～95/5、好ましくは70/30～95/5、さらに好ましくは80/20～95/5である。これらの重量比は、共重合体(A)と樹脂(B)の合計重量を100重量部とした場合のものである。

【0042】重量比が50/50より少ないとレジストの透明性が低下しがちでパターン矩形性が劣り易くなり、また重量比が95/5より多いと定在波およびノッチングの低減が少なくなる傾向がある。

【0043】感放射線性酸発生剤

感放射線性酸発生剤とは、放射線照射により酸を発生する化合物である。本発明において用いられる感放射線性酸発生剤としては、①オニウム塩、②スルホン化合物、③スルホン酸エステル化合物、④スルホンイミド化合物、⑤ジアゾメタン化合物等を挙げることができる。これらの感放射線性酸発生剤の例を以下に示す。

【0044】①オニウム塩：オニウム塩としては、例えばヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート等を挙げることができる。

【0045】②スルホン化合物：スルホン化合物として

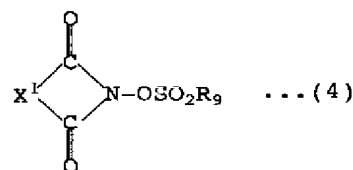
は、例えばβ-ケトスルホン、β-スルホニルスルホン、これらのα-ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

【0046】③スルホン酸エステル化合物：スルホン酸エステル化合物としては、例えばアルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフレート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、α-メチロールベンゾイントシレート、α-メチロールベンゾインオクタンスルホン酸エステル、α-メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホン酸エステル、α-メチロールベンゾインドデシルスルホン酸エステル等を挙げることができる。

【0047】④スルホンイミド化合物：スルホンイミド化合物としては、例えば下記式(4)

【0048】

【化7】



【0049】ここで、X¹はアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、R₉はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す、で表わされる化合物を挙げることができる。

【0050】スルホンイミド化合物の具体例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファ

ースルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、

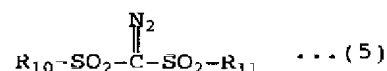
【0051】N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ) ナフチルジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2-フルオロフェニル) フタルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2.1.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2.1.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2.1.1] ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ナフチルジカルボキシイミド等を挙げることができる。

【0052】⑥ジアゾメタン化合物：ジアゾメタン化合

物としては、例えば下記式(5)

【0053】

【化8】



【0054】ここで、 R_{10} および R_{11} は、互いに同一でも異なってもよく、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す、で表わされる化合物を挙げることができる。

【0055】ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

【0056】前記感放射線性酸発生剤のうち、①オニウム塩、③スルホン酸エステル化合物、④スルホニイミド化合物および⑥ジアゾメタン化合物が好ましく、特にトリフェニルスルホニウムトリフレート、 α -メチロールベンゾイントシレート、 α -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホン酸エステル、 α -メチロールベンゾインドデシルスルホン酸エステル、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ) ナフチルジカルボキシイミド、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン等が好ましい。

【0057】本発明において、上記の感放射線性酸発生剤は、通常、共重合体(A)と樹脂(B)の合計100重量部当たり、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の割合で使用される。これらの感放射線性酸発生剤は、単独もしくは2種類以上を混合して使用される。

【0058】酸拡散制御剤

本発明においては、さらに露光により感放射線性酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、放射線未照射領域での好ましくない化学反応を抑制する作用等を有する酸拡散制御剤を配合する。このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして、解像度が向上するとともに、定在波およびノッチングによるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。酸拡散制御剤としては、放

射線照射やベークにより塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましく用いられる。かかる含窒素有機化合物としては、例えば下記式(6)



ここで、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す、で表わされる化合物(以下、「含窒素化合物(I)」という)、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(II)」という)、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体(以下、「含窒素化合物(III)」という)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0059】上記含窒素化合物(I)としては、例えばn-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0060】上記含窒素化合物(II)としては、例えばエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。

【0061】上記含窒素化合物(III)としては、例えばポリエチレンジイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。上記アミド基含有化合物としては、例えばホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチル

ホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。上記ウレア化合物としては、例えば尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。

【0062】上記含窒素複素環化合物としては、例えばイミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(I)、含窒素複素環化合物等が好ましい。また、含窒素化合物(I)の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環化合物の中では、ピリジン類が特に好ましい。

【0063】本発明において、酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における酸拡散制御剤の使用量は、共重合体(A)と樹脂(B)の合計重量100重量部当り、通常15重量部以下、好ましくは0.001~10重量部、好ましくは0.005~5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の使用量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や放射線照射部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の使用量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0064】アルカリ可溶性樹脂

本発明においては、必要に応じて共重合体(A)および樹脂(B)以外の樹脂であって、かつアルカリ可溶性の樹脂を添加することができる。このアルカリ可溶性の樹脂は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶性樹脂である。このようなアルカリ可溶性樹脂を使用することにより、本発明組成物によるレジスト被膜のアルカリ現像液への溶解速度の制御がより容易となる結果、現像性をさらに向上させることができる。

【0065】このようなアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液に可溶である限り特に限定されるものではない

が、好ましいアルカリ可溶性樹脂としては、例えばヒドロキシスチレン、イソプロペニルフェノール、ビニル安息香酸、カルボキシメチルスチレン、カルボキシメトキシスチレン、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ケイ皮酸等の酸性官能基を有する少なくとも1種の単体の重合性二重結合部分が開裂した繰返し単位を含有する付加重合系樹脂等を挙げることができる。

【0066】前記付加重合系樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂は、前記酸性官能基を有する単体の重合性二重結合部分が開裂した繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、1種以上の他の繰返し単位をさらに含有することもできる。このような他の繰返し単位としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、無水マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピリジン、N-ビニル- ϵ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール等の単体の重合性二重結合部分が開裂した繰返し単位を挙げることができる。

【0067】前記付加重合系樹脂のうち、レジスト被膜としたときの放射線の透過性が高く、またドライエッチング耐性にも優れるという観点から、特にポリ(ヒドロキシスチレン)およびイソプロペニルフェノール共重合体が好ましい。

【0068】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂の使用量は、前記共重合体(A)と樹脂(B)の合計100重量部当り、通常、200重量部以下である。

【0069】界面活性剤

本発明組成物には界面活性剤を添加することができる。この界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等を挙げることができ、市販品としては、例えばエフトップEF301、EF303、EF352(トケムプロダクツ製)、メガファックスF171、F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)、アクリル酸系またはメタ

クリル酸系(共)重合体であるポリフローNo.75、No.95(商品名、共栄社油脂化学工業(株)製)等が用いられる。

【0070】界面活性剤の配合量は、共重合体(A)および樹脂(B)の合計量100重量部当り、通常、2重量部以下である。

【0071】増感剤

本発明組成物には増感剤を添加することができる。この増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを感放射線性酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加させる作用を示すもので、本発明樹脂組成物によって形成されるレジストの見掛けの感度を向上させる効果を有する。好ましい増感剤の例としては、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類等を挙げることができる。これらの増感剤の配合量は、組成物中の共重合体(A)と樹脂(B)の合計100重量部当り、通常30重量部以下である。

【0072】その他の添加剤

本発明組成物は、染料および/または顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性をさらに改善することができる。さらに、他の添加剤として、4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等のハレーション防止剤、形状改良剤、保存安定剤、消泡剤等を配合することもできる。

【0073】溶剤

本発明組成物は、その使用に際して、全固形分の濃度が、例えば5~50重量%、好ましくは15~40重量%になるように、溶剤に均一に溶解したのち、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルターで濾過することにより、組成物溶液として調製される。

【0074】前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；

【0075】プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n

ープロピル、乳酸イソプロピル等の乳酸エステル類；ギ酸n-アミル、ギ酸イソアミル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；

【0076】ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類； γ -ブチロラクソン等のラクソン類を挙げることができる。

【0077】レジストパターンの形成

本発明組成物からレジストパターンを形成する際には、前述したようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えばシリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理（以下、「プレベーク」という）を行ったのち、所定のマスクパターンを介して放射線照射（以下、「露光」という）する。その際に使用される放射線としては、感放射線性酸発生剤の種類に応じて、例えばi線（波長365nm）等の紫外線；ArFエキシマレーザー（波長193nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）等の遠紫外線；シンクロトロン放射線等のX線；電子線等の荷電粒子線を適宜選択して使用する。好ましい放射線は、KrFエキシマレーザーである。また、露光量等の露光条件は、本発明組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

【0078】本発明においては、レジスト被膜の見掛けの感度を向上させるために、露光後に加熱処理（以下、「露光後ベーク」という）を行なうのが好ましい。その加熱条件は、本発明組成物の配合組成、各添加剤の種類等により変わるが、通常、30～200℃、好ましくは40～150℃である。次いで、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液で、通常10～50℃、30～20

0秒の条件でアルカリ現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

【0079】前記アルカリ現像液としては、例えばアルカリ金属水酸化物；アンモニア水；モノー、ジーあるいはトリアルキルアミン類；モノー、ジーあるいはトリアルカノールアミン類；複素環式アミン類；テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類；コリン；1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1～10重量%、好ましくは1～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適宜添加することもできる。そして、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に現像後、水洗する。なお、レジストパターンの形成に際しては、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。

【0080】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、Mwの測定並びに各レジストの評価は、下記の要領で行った。

【0081】Mw

東ソー（株）製GPCカラム（G2000H_{XL} 2本、G3000H_{XL} 1本、G4000H_{XL} 1本）を用い、流量1.0ミリリットル／分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

【0082】感度

レジストパターンを形成したとき、線幅0.26 μ mのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量により感度を評価した。

【0083】パターン形状

0.26 μ mのライン・アンド・スペースパターンにおいて、パターン断面を電子顕微鏡を用いて観察したときに、側面のガタツキの程度を調べ定在波の影響を判定した。ガタツキが認められたときを×、ガタツキがほとんど認められなかったときを○として表わした

【0084】共重合体（A）の合成

合成例1

ポリ（p-ヒドロキシスチレン）（Mw12,000）24gをジオキサン100ミリリットルに溶解した後、窒素で30分間バブリングを行った。この溶液にエチルビニルエーテル8g、触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを添加し、12時間反応させた。この反応溶液を1重量%アンモニア水溶液に滴下して、

共重合体を沈澱させた。この共重合体を50℃の真空乾燥器内で一晚乾燥した。得られた共重合体は、Mwが12,000であり、 ^{13}C -NMR測定の結果、フェノール性水酸基の水素原子の45%が1-エトキシエチル基で置換された構造を有するものであった。この共重合体を重合体A-1とする。

【0085】合成例2

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(Mw8,000)24gをジオキサン100ミリリットルに溶解した後、窒素で30分間バブリングを行った。この溶液に2,3-ジヒドロピラン7.5g、触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩0.4gを添加し、6時間反応させた。この反応溶液を1重量%アンモニア水溶液に滴下して、共重合体を沈澱させた。この重合体を50℃の真

空乾燥器内で一晚乾燥した。得られた共重合体は、Mwが10,000であり、 ^{13}C -NMR測定の結果、フェノール性水酸基の水素原子の42%がテトラヒドロピラン基で置換された構造を有するものであった。この共重合体を重合体A-2とする。

【0086】合成例3～6

合成例1と同様にして、表1に示したフェノール性水酸基含有重合体および表1に示したビニルエーテル化合物を用いて各々の共重合体を合成した。共重合体の分析値を表1に示す。この共重合体を重合体A-3～A-6とする。

【0087】

【表1】

	ポリヒドロキシスチレン		ビニルエーテル化合物 (g)	重合体	フェノール性水酸基の水素原子が置換された構造	フェノール性水酸基の置換率 (モル%)	Mw
	Mw	仕込量 (g)					
合成例3	12,000	24	メチルビニルエーテル	5 A-3	1-メトキシエチル	35	13,000
" 4	12,000	24	tert-ブチルビニルエーテル	6 A-4	1-tert-ブトキシエチル	27	15,000
" 5	15,000	24	シクロヘキシルビニルエーテル	10 A-5	1-シクロヘキシルオキシエチル	39	19,000
" 6	8,000	24	エチルビニルエーテル	5 A-6	1-エトキシエチル	32	10,000

【0088】合成例7

p-ヒドロキシスチレン20重量%、p-エチルフェノール65重量%および不純物として含有するその他の成分15重量%(内訳:水10重量%、p-クレゾール4重量%、フェノール1重量%)の組成の混合物120gを、p-メトキシメトキシスチレン19gおよびジオキサン50gと混合して均一溶液とした。この溶液を窒素で30分間バブリングした後、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)1.9gを添加し、バブリングを継続しつつ、反応温度を40℃に維持して7時間重合させた。重合終了後、反応溶液を多量のヘキサンと混合して、生成した共重合体を凝固させた。次いで、共重合体をジオキサンに再溶解させた後、再度ヘキサンにより、凝固させる操作を数回繰り返して、未反応モノマーを完全に除去し、50℃減圧下で乾燥して、白色の共重合体(収率52%)を得た。得られた共重合体は、Mwが17,000であり、 ^{13}C -NMR測定の結果、p-ヒドロキシスチレンとp-メトキシメトキシスチレンとの共重合モル比が62:38であった。この重合体を重合体A-7とする。

【0089】樹脂(B)の合成

合成例8

m-クレゾール18.8g(0.174モル)、3,5-キシレノール84.9g(0.695モル)、ホルマリン126.9g(1.563モル)およびシュウ酸・2水和物0.142g(0.00113モル)を仕込み、反応温度を100℃に保ち、攪拌しながら30分間縮合を行な

った後、m-クレゾール75.1g(0.695モル)および3,5-キシレノール21.2g(0.174モル)を加え、さらに100分間縮合を行ない、アルカリ可溶性樹脂を合成した。反応後、油浴の温度を180℃まで上げ、同時に反応容器内の圧力を30～50mmHgまで減圧し、水、シュウ酸、未反応のホルムアルデヒド、m-クレゾールおよび3,5-キシレノール等を除去した。次いで、溶融したアルカリ可溶性樹脂を室温に戻して回収した(以下、この特定アルカリ可溶性樹脂を樹脂B-1とする。)。樹脂B-1のMwは3,500であった。

【0090】実施例1～10および比較例1

表2(但し、部は重量に基づく。)に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2μmのメンブランフィルターで濾過して、組成物溶液を調製した。その後、各組成物溶液をシリコンウェハー上にスピコートしたのち、90℃で120秒間プレベークを行って、膜厚1.0μmのレジスト被膜を形成した。次いで、KrFエキシマレーザー((株)ニコン製ステッパーNSR-2005EX8Aを使用)にて露光を行い、次いで100℃で60秒間露光後ベークを行ったのち、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で1分間、パドル現像し、純水で水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。各レジストの評価結果を表3に示す。

【0091】

【表2】

	共重合体 (A) (部)		樹脂 (B) (部)		その他の成分				溶 剤 (部)	
					酸発生剤 (C) (部)		酸拡散制御剤 (D) (部)			
実施例1	A-1	70	B-1	30	C-1	3	イ	0.3	EL	400
" 2	A-2	65	B-1	35	C-2	3	ロ	0.3	EL	400
" 3	A-3	80	B-1	20	C-3	4	ロ	0.2	MMP	400
" 4	A-4	70	B-1	30	C-3	4	イ	0.2	MMP	400
" 5	A-5	70	B-1	30	C-1	6	ロ	0.3	PGMEA	400
" 6	A-6	70	B-1	30	C-2	6	イ	0.6	EL	400
" 7	A-7	70	B-1	30	C-3	8	イ	0.7	MMP	400
" 8	A-1	70	B-1	30	C-3	8	ロ	0.5	PGMEA	400
" 9	A-2	80	B-1	20	C-1	6	イ	0.6	EL	400
" 10	A-3	70	B-1	30	C-2	6	ロ	0.5	PGMEA	400
比較例1	A-5	100	-	-	C-1	6	ロ	0.3	PGMEA	400

【0092】

【表3】

	感 度 (mJ/cm ²)	パ タ ー ン 形 状
実施例1	33	○
" 2	48	○
" 3	41	○
" 4	47	○
" 5	18	○
" 6	33	○
" 7	28	○
" 8	40	○
" 9	22	○
" 10	36	○
比較例1	22	×

【0093】ここで、各実施例および比較例における感放射線性酸発生剤、酸拡散制御剤および溶剤は、下記のとおりである。

【0094】感放射線性酸発生剤（酸発生剤）

C-1：トリフェニルスルホニウムトリフレート

C-2：N-（カンファースルホニルオキシ）ナフチルジカルボキシイミド

C-3：ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン

【0095】酸拡散制御剤

（イ）：ニコチン酸アミド

（ロ）：トリオクチルアミン

【0096】溶剤

EL：乳酸エチル

MMP：3-メトキシプロピオン酸メチル

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0097】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に定在波およびハレーションの発生が大きく抑えられ、解像度、感度およびパターン形状にも優れる。しかも、本発明の感放射線性樹脂組成物は、紫外線、遠紫外線、X線あるいは荷電子線の如き各種放射線に有効に感応するものであり、化学増幅型ポジ型レジストとして極めて有用である。従って、本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用として好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

G03F 7/004

H01L 21/027

識別記号

506

庁内整理番号

F I

G03F 7/004

H01L 21/30

技術表示箇所

506

502R

(72)発明者 辻 昭

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内